

Actividad fotocatalítica de ferritas de lantano dopadas

Photocatalytic activity of doped lanthanum-ferrite

M. Claudio López ^a, L.I. Olivares-Lugo ^a, F. Sánchez-De Jesús ^a, C. A. Cortés-Escobedo ^b,
A. Martínez-Luévanos ^c, A.M. Bolarín Miró ^{a*}

^a Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado del Hidalgo, 42184, Pachuca, Hidalgo, México.

^b Centro de Investigación e Innovación Tecnológica, Instituto Politécnico Nacional, Ciudad de México, México.

^c Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Coahuila, 25280, Saltillo, Coahuila, México.

Resumen

La contaminación del agua por colorantes representa un serio problema debido a sus efectos perjudiciales en la salud y el entorno, ante esta situación se han desarrollado múltiples métodos para su remediación. En este contexto, los procesos de oxidación avanzada, fundamentados en la fotocatálisis, emergen como uno de los más eficaces. En esta investigación se examinó la capacidad de degradación de la ferrita de lantano co-dopa, con Ca^{2+} y Co^{2+} , sintetizada mediante molienda de alta energía asistida con tratamiento térmico a 800°C , para la eliminación de azul de metileno, como contaminante en medio acuoso. Los resultados de difracción de rayos X confirmaron la síntesis de una fase pura de ferrita de lantano con estructura cristalina ortorrómbica (*Pbmm*), independiente del nivel de dopaje. Al mismo tiempo, se cuantificó la energía de la banda prohibida de las ferritas, las cuales se encontraron en el rango de la luz visible, 2.10 a 2.30 eV. La capacidad de degradación se evaluó bajo un espectro de luz visible utilizando azul de metileno como contaminante, evidenciando una elevada eficiencia en la degradación, cercana al 65 % en 180 minutos. El comportamiento magnético de las muestras, determinado mediante magnetometría de muestra vibrante, reveló un orden ferromagnético para las muestras dopadas, convirtiendo a este material en un fotocatalizador recuperable magnéticamente.

Palabras Clave:

Fotocatálisis, azul de metileno, ferrita lantano dopada, remediación de agua, recuperable magnéticamente.

Abstract

Water contamination by dyes represents a serious problem due to its detrimental effects on health and the environment, and multiple methods have been developed for its remediation. In this context, advanced oxidation processes, based on photocatalysis, emerge as one of the most effective. In this research, the degradation capacity of lanthanum ferrite co-doped levels, with Ca^{2+} and Co^{2+} , synthesized by high-energy milling assisted by heat treatment at 800°C , was examined for the removal of methylene blue as a contaminant in aqueous media. X-ray diffraction results confirmed the synthesis of a pure lanthanum ferrite phase with orthorhombic (*Pbmm*) crystal structure, independent of the doping level. At the same time, the forbidden band energy of the ferrites was quantified, which were found to be in the visible light range, 2.10 to 2.30 eV. The degradation capacity was evaluated under a visible light spectrum using methylene blue as contaminant, evidencing a high degradation efficiency, close to 65 % in 180 minutes. The magnetic behavior of the samples, determined by vibrating sample magnetometry, revealed a ferromagnetic order for the doped samples, making this material a magnetically recoverable photocatalyst.

Keywords:

Photocatalysis, blue methylene, doped ferrite lanthanum, water remediation, magnetically recoverable.

1. Introducción

El agua es esencial para la vida del ser humano, por lo que su contaminación es un problema grave que está afrontando la población mundial. La mayoría de los contaminantes del agua son causados por actividades antropogénicas, como por el sector industrial y agrícola. Los residuos contienen compuestos orgánicos y productos químicos inorgánicos; representando una de las principales causas de enfermedades humanas y daños al medio ambiente (Armijo *et al.*, 2020).

Las aguas residuales, fruto inevitable de nuestras actividades, son procesadas en plantas de tratamiento para eliminar los contaminantes. Estas plantas utilizan una combinación de procesos físicos, químicos y biológicos. Sin embargo, las plantas de tratamiento de aguas residuales no son capaces de llegar a la mineralización de los contaminantes. Los contaminantes orgánicos refractarios, como los colorantes, pesticidas, fenoles y fármacos, son difíciles de eliminar. Los contaminantes emergentes (CE) son un tipo de contaminantes que han surgido en los últimos años y están generando preocupación en la actualidad

*Autor para la correspondencia: abolarin@uaeh.edu.mx

Correo electrónico: cl439746@uaeh.edu.mx (M. Claudio-López), ol271182@uaeh.edu.mx (L.I. Olivares-Lugo), fsanchez@uaeh.edu.mx (F. Sánchez-De Jesús), claudia.alicia.cortes@gmail.com (Claudia Alicia Cortés Escobedo), am15902@uadec.edu.mx (A. Martínez-Luévanos), abolarin@uaeh.edu.mx (A.M. Bolarín Miró)*

(CONAGUA, 2015). Los colorantes son sustancias orgánicas aromáticas que, en contraste con la mayoría de los compuestos orgánicos, obtienen su coloración debido a diversas razones. En primer lugar, absorben la luz dentro del espectro visible (400–700 nm). Cada año, se fabrican aproximadamente 70 millones de toneladas de tintes sintéticos a nivel mundial, con más de 10,000 toneladas destinadas al sector textil (Al-tohamy *et al.*, 2022). De los cuales contribuyen a la contaminación ambiental.

Los procesos de oxidación avanzada (POA) son una alternativa para eliminar los contaminantes emergentes de las aguas residuales. Los POA se definen como aquellos procesos que involucran la generación de radical hidroxilo en cantidad suficiente para tener efecto en la mineralización de contaminantes. Este radical se puede generar mediante fotoquímica, o por otras formas de energía, y es muy eficaz para oxidar materia orgánica (Anel, 2010).

Entre los procesos de oxidación avanzada se encuentra la fotocatálisis, utilizando semiconductores. La fotocatálisis con semiconductores es una alternativa innovadora y prometedora ya que se producirá un material fotocatalizador de un modo económico, sencillo, versátil y rápido, aumentando la factibilidad del proceso y eficiencia de producción, considerando que el material se empleará para aplicaciones comerciales.

En la fotocatálisis, un material semiconductor se introduce en una solución acuosa y se expone a la luz, lo que provoca la generación de especies reductoras y oxidantes. Estas especies tienen la capacidad de romper enlaces químicos, lo que permite la eliminación de una amplia gama de contaminantes (Escobar *et al.*, 2021).

El Azul de Metileno (AM), es un colorante comúnmente utilizado en la investigación de fotocatálisis, es un colorante básico heterocíclico aromático. La degradación del colorante AM ocurre mediante la absorción de energía de la luz, lo que ocasiona la ruptura de enlaces de la molécula. El AM absorbe luz en el rango del espectro visible, a una longitud de onda de 664 nm. Cuando la molécula de AM absorbe luz, uno de sus electrones se eleva a un nivel de energía superior. Esto da lugar a una excitación electrónica dentro de la molécula. (Olivares-Lugo *et al.*, 2023).

En la actualidad, los materiales que exhiben estructura tipo perovskita, representados por la fórmula general ABO_3 (donde la posición A está ocupada un catión de tierras raras y la posición B por iones de metal de transición), el cual se encuentra rodeado por iones de oxígeno, creando estructuras de octaedros BO_6 . Esta posición permite ajustes en su estructura, mediante distorsiones utilizando métodos de síntesis y dopaje en los diferentes espacios de la estructura de la perovskita. Constituyen una opción viable para llevar a cabo procesos de fotocatálisis activados por luz visible (Kanhare *et al.*, 2014). Por lo tanto, en los últimos años las perovskitas han ganado importancia por ser polivalentes, ya que presentan un potencial significativo en la fabricación de nuevas tecnologías como en su rendimiento fotocatalítico. Esto es gracias a su estructura cristalina, que muestran propiedades físicas y químicas como propiedades ópticas, magnetismo, conductividad eléctrica, piezoelectricidad y actividad catalítica (Li *et al.*, 2007). La distorsión de la estructura de los compuestos de perovskita, tiene un impacto significativo en su comportamiento fotocatalítico. El dopaje de perovskitas es una forma de distorsionar la estructura cristalina y, por lo tanto, los valores de banda prohibida y el rendimiento fotocatalítico (Rosales-González *et al.*, 2020). Los materiales semiconductores más utilizados para fotocatálisis incluyen Al_2O_3 , ZnO , Fe_2O_3 y TiO_2 . Sin embargo, entre ellos, el dióxido de titanio (TiO_2) es ampliamente preferido en aplicaciones fotocatalíticas debido a su alta actividad en este proceso. A pesar de sus ventajas, el TiO_2 tiene una banda de energía prohibida de 3 a 3.2 eV, lo que significa que reacciona óptimamente con radiación ultravioleta (UV). Dado que solo una

pequeña fracción de la radiación solar es UV (aproximadamente el 5 %), utilizar TiO_2 en procesos fotocatalíticos requiere lámparas UV especiales, lo que aumenta los costos y limita su uso. Además, recuperar el fotocatalizador después del uso puede ser complicado, ya que a menudo se encuentra en un soporte, se filtra o se descarta junto con el efluente, lo que reduce la eficiencia del proceso (Garcés *et al.*, 2004).

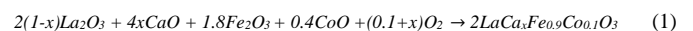
La ferrita $LaFeO_3$ es un material prometedor para emplear como fotocatalizador, debido a su probada eficacia catalítica, estabilidad en soluciones acuosas, disponibilidad y bajo costo (Mehdizadeh P. *et al.*, 2019). Además, la ferrita de lantano presenta buena resistencia a la corrosión y estabilidad química en diversas condiciones ambientales. Su banda de energía prohibida de aproximadamente 2.10 eV, lo que le permite ser activo bajo luz visible, convirtiéndolo en una alternativa viable y económica como fotocatalizador. Es fácil de dopar con otros elementos para mejorar sus propiedades fotocatalíticas.

Sin embargo, su recuperación magnética es limitada debido a sus propiedades antiferromagnéticas, problema que puede ser superado mediante el dopaje. Una estrategia para mejorar la eficiencia de los fotocatalizadores es el dopaje, que puede inducir dos efectos beneficiosos. Si se dopa en posiciones de La^{3+} , puede aumentar la velocidad de las reacciones químicas de oxidación; si se dopa en posiciones de Fe^{3+} , se pueden modificar los momentos magnéticos. Además, el dopaje reduce la recombinación de pares electrón-hueco, incrementando la eficiencia catalítica en comparación con los materiales tradicionales. Por ejemplo, reemplazar el lantano (La^{3+}) con calcio (Ca^{2+}) reduce la tasa de recombinación del par electrón-hueco y disminuye la energía de la banda prohibida, permitiendo una mayor absorción de luz en la región visible del espectro solar (Honsberg *et al.*, 2020). Además, sustituir el hierro (Fe^{3+}) por cobalto (Co^{2+}) puede inducir propiedades ferromagnéticas, facilitando la recuperación del fotocatalizador (Rubio-López *et al.*, 2023). Con base en lo anteriormente comentado, en este trabajo analiza el efecto del co-dopaje con Ca^{2+} y Co^{2+} sobre la estructura cristalina, propiedades magnéticas, ópticas y fotocatalíticas de $LaFeO_3$ sintetizada mediante molienda de alta energía y tratamiento térmico hasta 800 °C. Se evalúa la degradación del AM para analizar su eficiencia fotocatalítica, su comportamiento magnético para evaluar la facilidad de recuperación y su capacidad de reciclabilidad, promoviendo así su eficiencia.

2. Experimental

2.1 Síntesis de $LaFeO_3$ y $La_{1-x}Ca_xFe_{0.9}Co_{0.1}O_3$ ($x = 0$ y 0.15)

Los polvos empleados como precursores para la síntesis fueron óxidos de los metales de interés, La_2O_3 (Sigma Aldrich, 99% de pureza), Fe_2O_3 (Sigma Aldrich, 99% de pureza), CaO (Sigma Aldrich, 99% de pureza) y CoO (Sigma Aldrich, 99% de pureza). Cada reactivo fue mezclado en proporción estequiométrica, para obtener muestras de $LaFeO_3$ y $La_{1-x}Ca_xFe_{0.9}Co_{0.1}O_3$ modificando la cantidad de calcio, $x=0$ y 0.15 , de acuerdo con la siguiente reacción:



Se utilizó un molino de alta energía (SPEX 8000D), para someter a molienda 5 g de mezclas estequiométricas de polvos precursores con una relación en peso de bola a polvo de 10:1, el proceso de molienda se llevó a cabo durante 5 h a temperatura ambiente y en atmósfera de aire, los polvos molidos se trataron térmicamente a 800° C durante 2 h en un horno tubular Tube Furnace 21100 en aire (oxidante).

2.2 Estructura cristalina

Las fases y estructuras cristalinas de los materiales sintetizados se determinaron mediante difracción de rayos X (DRX) utilizando un difractómetro Inel equinox 2000 CoK α ($\lambda = 1.7890 \text{ \AA}$). Los datos cristalográficos se obtuvieron de Crystallography Open Database (COD). Para cada muestra, el ciclo de histéresis magnética se obtuvo utilizando un magnetómetro de muestra vibrante (MMV) MicroSense EV7 a temperatura ambiente y un campo magnético máximo de $\pm 18 \text{ kOe}$.

Para determinar la absorbancia de luz de cada uno de los polvos sintetizados y por lo tanto, la energía de la banda prohibida (E_g), se utilizó un espectrofotómetro UV-vis Perkin Elmer Lambda XLS, en modo de reflectancia difusa. El rango espectral de escaneo se midió de 200 a 1000 nm.

La capacidad de degradación de las muestras LaFeO_3 y $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ con contenido de calcio de $x = 0 \text{ mol}$ y 0.15 mol , se determinaron midiendo la eliminación del colorante seleccionado, en este estudio se empleó particularmente azul de metileno, empleando una irradiación de 2 lámparas de 10 W en el espectro completo de radiación visible.

2.3. Degradación de azul de metileno mediante fotocatalisis empleando los materiales sintetizados

Para los experimentos de degradación fotocatalítica se realizaron empleando 0.05 g/L de catalizador, el cual se agregó en un vaso de precipitado con 50 mL de agua destilada. La suspensión fue sometida a radiación ultrasónica durante 20 minutos en un equipo de limpieza ultrasónica Teslab, con el fin de lograr la dispersión y desaglomeración de las partículas del fotocatalizador. Posteriormente, se preparó una solución de agente contaminante diluyendo una concentración de azul de metileno de 5 ppm en 50 mL de agua destilada. Esta solución de colorante con agua, fue agregada a la mezcla del catalizador con agua. Luego, el reactor con la mezcla es puesto en una cámara oscura, con agitación e inyección de oxígeno. La mezcla se dejó en total oscuridad, con agitación a 800 rpm e inyección de oxígeno, durante 30 minutos, con el fin de tener la adsorción-desorción del colorante y fotocatalizador.

Bajo estas condiciones estandarizadas, cada muestra se irradió con radiación visible utilizando dos lámparas de led de 10 W, utilizando el espectro completo de irradiación visible, como se muestra en la figura 1. El porcentaje de eficiencia de eliminación o remediación (% RE) se calculó de acuerdo con la siguiente relación:

$$\% RE = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100 \quad (2)$$

donde C_0 es la concentración inicial de colorante y C_t es la concentración de colorante en el momento t .

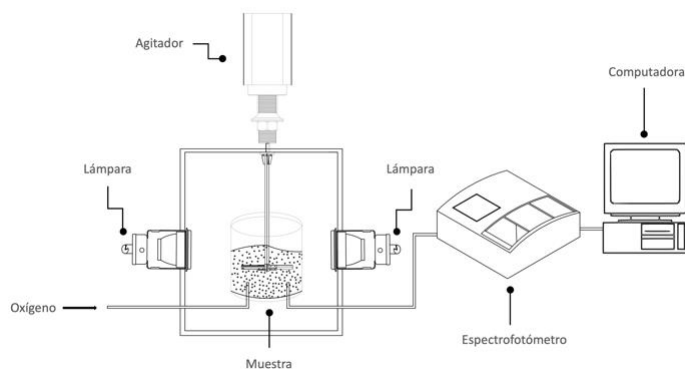


Figura 1. Esquema del diseño experimental utilizado para evaluar la actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados.

3. Resultados y discusión

3.1 Estructura cristalina

La estructura cristalina de las muestras sintetizadas determinada experimentalmente mediante difracción de rayos X. La Figura 2 muestra los difractogramas de los polvos de ferrita de lantano, obtenidos mediante molienda y posterior tratamiento térmico, los cuales fueron co-dopados con concentraciones de Ca^{2+} de 0 y 0.15 mol, manteniendo una concentración de 0.1 mol de Co^{2+} . Tal como se observa, los difractogramas muestran una serie de picos de difracción, los cuales coinciden con el patrón de difracción proporcionado por el software Match, que asignó un número específico a la estructura cristalina (COD 96-156-1807). Se confirmó que las ferritas de lantano, independientemente del nivel de dopaje, presentan una estructura ortorrómbica con un grupo espacial $Pbnm$, cuyo parámetro de red aumenta desde 5.5464 Å hasta 5.7124 Å , para la ferrita de lantano sin dopar y la co-dopada Ca-Co, respectivamente. Este fenómeno se observa cualitativamente en los difractogramas, ya que a medida que aumenta la cantidad de calcio y cobalto, se observa que el pico principal, localizado alrededor de los 33° de 2θ en el difractograma, se desplaza hacia mayores ángulos de difracción, como se muestra en la misma figura 2. Esta alteración en la posición del pico principal se debe a una distorsión en la estructura cristalina, causada por la incorporación de iones Ca^{2+} y Co^{2+} en la red cristalina de LaFeO_3 . Esta deformación estructural se debe a las disparidades en los radios iónicos entre los iones introducidos y los constituyentes originales del material (Lakshmana Rao et al., 2019). Del análisis de los difractogramas se concluye que a pesar de que la cantidad de dopaje en las muestras varíe, todas las muestras presentan una sola fase ortorrómbica, sin ninguna fase secundaria, lo que indica la completa formación una solución sólida total para todas las composiciones.

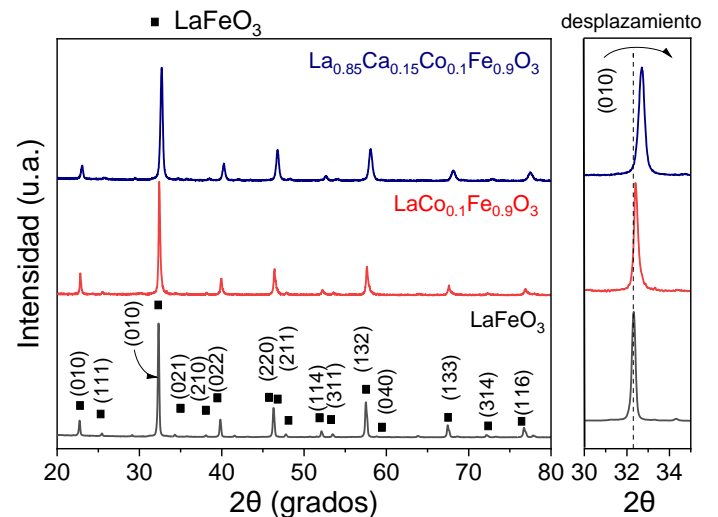


Figura 2. Difractogramas de los polvos de ferritas de lantano co-dopadas con calcio y cobalto, molidas durante 5 horas y sinterizadas hasta 800°C durante 2 horas.

3.2 Determinación de E_g

La energía de la banda prohibida (E_g) es un factor muy importante para determinar la capacidad de absorber radiación de una determinada longitud de onda y emplearla, para la generación de pares electrón-hueco, por lo tanto, indirectamente determina la capacidad de un material para ser aplicado como fotocatalizador, y permite conocer el rango de radiación en la que es activo. La

LaFeO₃ presenta una banda de energía prohibida aproximadamente de 2,10 eV (Olivares-Lugo *et al.*, 2023), en el rango de la luz visible, lo cual es muy apropiado para su uso sin necesidad de emplear fuentes de radiación no naturales, disminuyendo el costo.

Para calcular la energía de banda prohibida, las muestras fueron analizadas en un espectrofotómetro de Reflectancia Difusa Perkin-Elmer Lambda 35, en un rango de 200-1000 nm, a partir de los datos de la reflectancia difusa, se determinaron las energías de banda prohibida, mediante la función de Kubelka-Munk (F(R)):

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \cdot 100 \quad (3)$$

La energía de la banda prohibida es una propiedad importante en la fotocatalisis. La luz visible se extiende desde aproximadamente 390 a 700 nanómetros en longitud de onda, lo que corresponde a un rango de energía de alrededor de 1,8 a 3,1 eV, una opción prometedora para la fotocatalisis bajo la irradiación de luz visible (eV) (Introduction to Inorganic Chemistry, 2024). En la tabla 1, se proporciona los valores de la energía de la banda prohibida (E_g) para diferentes muestras analizadas.

Tabla 1: Valor de la energía de band gap.

Composición	Energía de banda prohibida, E _g (eV)
LaFeO ₃	2.10 eV
LaFe _{0.9} Co _{0.1} O ₃	2.10 eV
La _{0.85} Ca _{0.15} Fe _{0.9} Co _{0.1} O ₃	2.30 eV

La eficiencia fotocatalítica de un material depende en un elevado grado, de disponer de una E_g que logre un equilibrio óptimo entre absorción de luz visible, generación de par electrón-hueco, y suficiente energía para realizar las reacciones redox necesarias para la fotocatalisis, los materiales sintetizados muestran valores adecuados, para que reaccionen con luz visible.

3.3 Comportamiento magnético

La caracterización de las propiedades magnéticas de las muestras sintetizadas se llevó a cabo mediante magnetometría de muestra vibrante. En la Figura 3 se presentan los ciclos de histéresis magnética para los tres materiales sintetizados: LaFeO₃, LaFe_{0.9}Co_{0.1}O₃ y La_{0.85}Ca_{0.15}Fe_{0.9}Co_{0.1}O₃. Tal como es posible apreciar, la LaFeO₃ sin dopaje, exhibe un comportamiento antiferromagnético, lo cual se atribuye a la disposición espacial de los iones magnéticos (Fe³⁺), donde los espines están orientados en la misma dirección, pero con sentidos opuestos, lo que resulta en una cancelación mutua y, por lo tanto, en una naturaleza antiferromagnética del material (Haque *et al.*, 2022).

En esta misma figura 3 se observa que el comportamiento magnético cambia al introducir cobalto (Co²⁺), el cual sustituye sitios del hierro (Fe³⁺), lo cual modifica la orientación y la magnitud de los momentos magnéticos, por lo tanto los ciclos de histéresis magnética de las perovskitas dopadas muestran un comportamiento ferromagnético débil. Esto se refleja en valores de desmagnetización específica de 0.5 y 1 emu/g para las muestras dopadas, con y sin calcio, respectivamente.

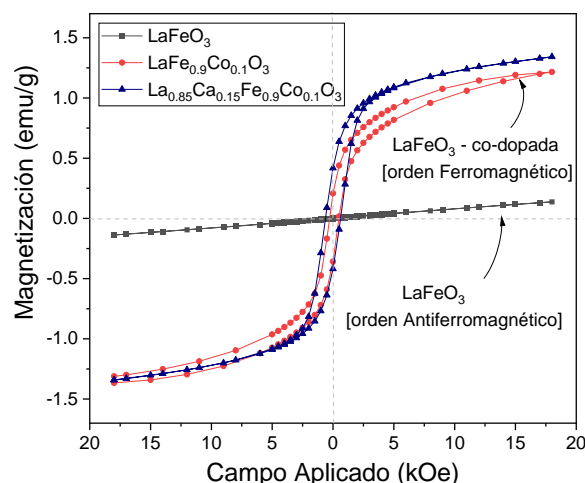


Figura 3. Ciclo de histéresis magnético de los polvos de ferritas de lantano co-dopadas con diferentes niveles de calcio y cobalto.

En la tabla 2 se presentan los resultados de las propiedades magnéticas, como la magnetización específica a 18 kOe (M_s), la coercitividad (H_c) y la magnetización remanente (M_r), parámetros que permiten conocer el comportamiento magnético y de acuerdo a lo observado, confirma la posibilidad de recuperar el material dopado mediante un campo magnético externo.

Tabla 2. Magnetización específica a 18 kOe (M_s), corcitividad (H_c) y remanencia (M_r) extraída de los ciclos de histéresis magnética.

Ca ²⁺ contenido (x,mol)	M _s (emu/g)	H _c (kOe)	M _r (emu/g)
LaFeO ₃	0.137	*	*
LaFe _{0.9} Co _{0.1} O ₃	0.216	474.23	0.02353
La _{0.85} Ca _{0.15} Fe _{0.9} Co _{0.1} O ₃	1.342	620.15	0.4183

*orden antiferromagnético.

3.4 Capacidad de degradación

Se presentan en las Figuras 4, 5 y 6 los espectros de absorbancia de la luz en función de la longitud de onda del Azul de Metileno (AM) como agente contaminante, empleando diferentes concentraciones de los fotocatalizadores sintetizados, LaFeO₃, LaFe_{0.9}Co_{0.1}O₃ y La_{0.85}Ca_{0.15}Fe_{0.9}Co_{0.1}O₃, respectivamente. Estas figuras muestran la degradación del colorante en distintos intervalos de tiempo, analizando hasta 180 minutos de estudio. En los gráficos se evidencia el cambio en la intensidad del pico de absorbancia, característico del Azul de Metileno, ubicado en 664 nm, con el tiempo. Este cambio refleja el proceso fotocatalítico que tiene lugar al utilizar diferentes fotocatalizadores, irradiados con luz visible durante 180 minutos en las condiciones seleccionadas e indicadas en la parte experimental. En estas figuras de absorbancia se observa cómo la intensidad de estas bandas disminuye con el aumento del tiempo de exposición, lo que evidencia la diferente degradación del contaminante de la solución en función del fotocatalizador empleado. A partir de los datos obtenidos en estas curvas y su relación con la concentración, se determinaron los porcentajes de eficiencia de eliminación o remediación (% RE), empleando la ecuación 2, mostrada en apartados anteriores.

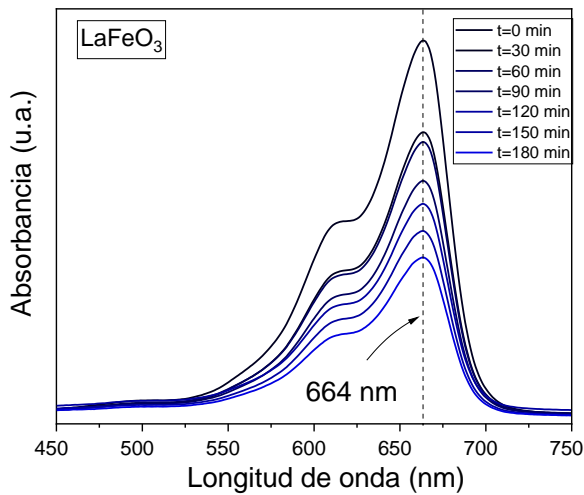


Figura 4. Espectros de absorción UV de las curvas de absorbancia de azul de metileno empleando LaFeO_3 como fotocatalizador, durante un período de 180 min.

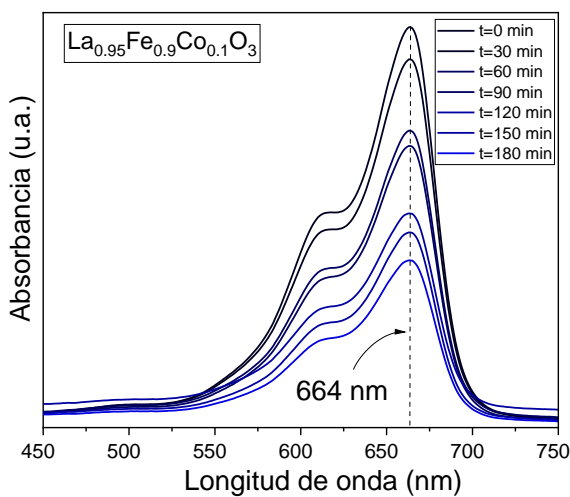


Figura 5. Espectros de absorción UV de las curvas de absorbancia de azul de metileno empleando $\text{La}_{0.95}\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ como fotocatalizador, durante un período de 180 min.

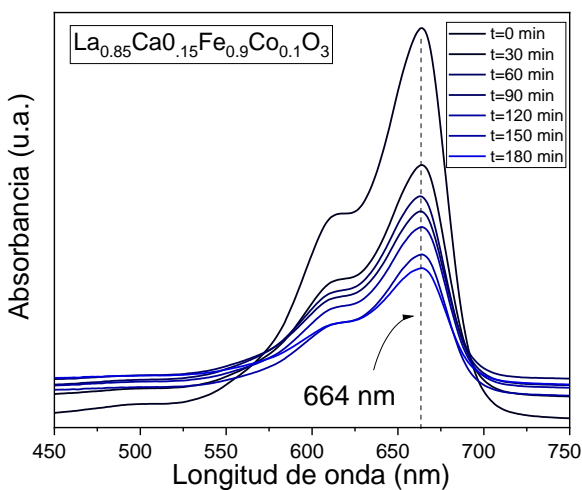


Figura 6. Espectros de absorción UV de las curvas de absorbancia de azul de metileno empleando $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ como fotocatalizador, durante un período de 180 min.

En la figura 7 se muestra el porcentaje de remediación o eliminación (degradación) del azul de metileno. Los porcentajes de degradación se evaluaron a partir de los valores de absorbancia presentados en las figuras 3-5 mediante la ecuación (2). Tal como aprecia en la Figura 7, los valores porcentuales representados en el gráfico muestran la reducción de la concentración del contaminante, lo que indica el nivel de degradación que se ha producido en las condiciones experimentales establecidas.

Adicionalmente, se observa en esta misma figura 7, un máximo de eliminación del 65 % después de 180 min de exposición, esto se aprecia macroscópicamente como un cambio en el color de la solución de un color azul intenso a uno claro, indicando la degradación del colorante durante el proceso de fotocatalisis. Adicionalmente se puede concluir que, la sustitución de posiciones de Fe^{3+} y de La^{3+} por iones de Co^{2+} y Ca^{2+} , respectivamente, favorece el proceso de eliminación, lo cual se atribuye a la disminución del proceso de recombinación del par electrón-hueco, responsable de la degradación del contaminante, en este caso, el azul de metileno.

Adicionalmente, los resultados han demostrado que la introducción de iones de calcio (Ca^{2+}) mejora la capacidad de degradación del sistema (Vijayaraghavan *et al.*, 2020), lo que lleva a un aumento significativo de la capacidad de degradación desde un nivel inicial del 51% hasta un nivel superior del 61%.

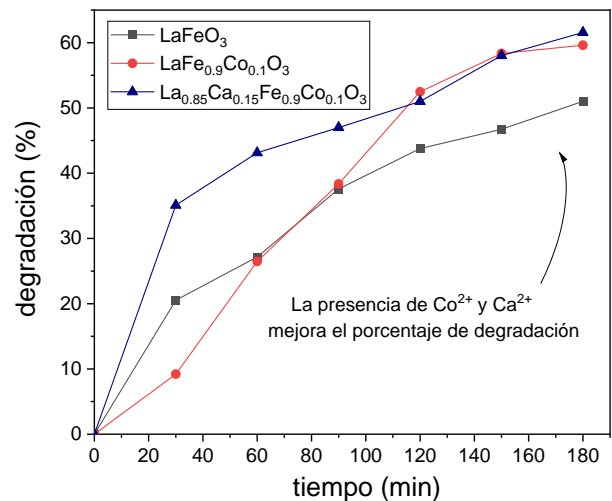


Figura 7. Porcentaje de degradación de azul de metileno en presencia de las diferentes ferritas de lantano sintetizadas, durante un período de 180 min.

3.5 Recuperación mediante comportamiento magnético

Finalmente, se analizó cualitativamente la capacidad de ser recuperado y por lo tanto, reciclado, como un factor crucial para promover la eficiencia de un fotocatalizador, lo cual motivó el dopaje con cobalto, para inducir ferromagnetismo. En la figura 8 se evidencia visual mediante una macrofoto del comportamiento magnético mostrado mediante el ciclo de histéresis magnética en la Figura 3, para evaluar su capacidad para ser recuperado de un modo sencillo y posteriormente, reusarlo para la misma aplicación de degradación del contaminante o simplemente, para su reciclabilidad en otra aplicación.

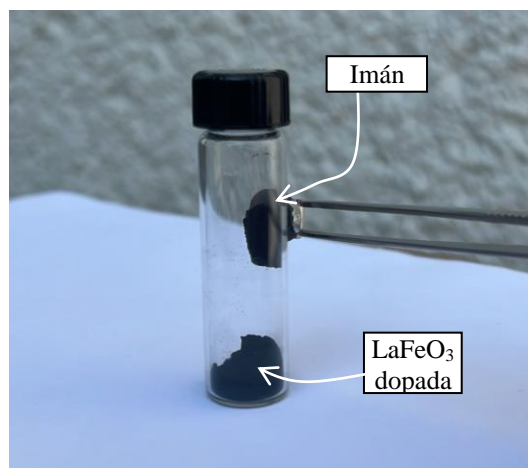


Figura 8. Recuperación del material mediante un imán comercial, asegurando su recuperación.

4. Conclusiones

Se sintetizó exitosamente LaFeO_3 y $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ dopada con Ca^{2+} ($x=0, 0.15$ mol), dejando Co^{2+} a 0.1 mol, mediante molienda de alta energía durante 5 h, asistida con tratamiento térmico a 800°C .

Las mediciones de las propiedades magnéticas de la LaFeO_3 demostró la transformación de un comportamiento antiferromagnético a ferromagnético por efecto del dopaje, debido a modificación de la estructura magnética promovida por la sustitución de Fe^{3+} por Co^{2+} .

La ferrita de lantano, co dopa ($x=0.15$), mostró una adecuada capacidad de degradación, superior al 65 % en 180 min, por lo que es una opción prometedora para aplicaciones de fotocatalisis. Lo anterior se atribuye a que la energía de la banda prohibida es del orden de 2.3 eV, lo cual permite trabajar en un rango de luz visible, haciéndolo un material económico y sencillo de utilizar. Las ferritas de lantano dopadas son especialmente interesantes, debido a que no tan sólo muestran buenas capacidades de degradación del colorante, mejoradas por la disminución en los procesos de recombinación electrón-hueco, sino que pueden ser fácilmente recuperados mediante el empleo de un imán comercial por lo tanto, se pueden reusar.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero del Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías de México (CONAHCyT) bajo el proyecto CF-2023-G-76. L.I. Olivares Lugo agradece al CONAHCyT la beca otorgada para realizar sus estudios de doctorado.

Conflicto de intereses

Los autores declaran que no existen conflictos de intereses.

Referencias

- Anel, P. M. (2010). Preparación y caracterización de polvos nanoestructurados de $\text{TiO}_2\text{-Ir}$ y $\text{TiO}_2\text{-Rh}$ por sol-gel y su evolución fotocatalítica. (Tesis). Politécnico Nacional, Querétaro.
- Al-Tohamy, R., Ali, S., Li, F., M. Okashs, K., A.-G. Mahmud, Y., Elsamahy, D., Sun, J. (2022). Una revisión crítica sobre el tratamiento de aguas residuales que contienen colorantes: preocupaciones ecotoxicológicas y de salud de los tintes textiles y posibles enfoques de remediación para la seguridad ambiental. Elsevier, 231. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.113160>
- Armijo Miranda, R., Basegio Castellani, N., Cofrade Romero, B., & Ramos Carreño, T. (2019). Contaminantes Químicos del Agua: contaminación Antropogénica.
- CONAGUA. (2015). Manual de Agua Potable, Alcantarillado y Saneamiento. México.
- Escobar Alarcón, L., & Solís Casados, D. (2021). Desarrollo de fotocatalizadores basados en TiO_2 en forma de película delgada para la degradación de moléculas orgánicas en solución acuosa. SCIELO, 14 (26). doi:<https://doi.org/10.22201/ceiich.24485691e.2021.26.69646>
- Garcés Giraldo, L., Mejía Franco, E., & Santamaría Arango, J. (2004). La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. Lasallista, 1(1), 83-92.
- Haque, A., Bhattacharya S., Das, R., Hossain, A., Gayen, A., Kundu, A.K., Vasundhara, M., Motin Seikh, Md. (2022) Effects of Bi doping on structural and magnetic properties of cobalt ferrite perovskite oxide $\text{LaCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$. Ceramics International 48 16348–16356. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.02.185>
- Kanhere, P., & Chen, Z. (2014). A Review on Visible Light Active Perovskite-Based Photocatalysts. 19995-20022. doi:<https://doi.org/10.3390/molecules191219995>
- Lakshmana Rao, T., Pradhan, M. K., Chandrasekhar, M., Ramakrishna, P. V. & Dash S. (2019). Structural, magnetic, grain and grain boundary mediated conduction features of low dimensional LaFeO_3 nanoparticles. Journal of Physics: Condensed Matter, JPCM-113563.R1doi: <https://doi.org/10.1088/1361-648X/ab20a3>
- Li, S., Jing, L., Fu, W., Yang, L., Xin, B., & Fu, H. (2007). Photoinduced charge property of nanosized perovskite-type LaFeO_3 and its relationships with photocatalytic activity under visible irradiation. ELSEVIER, 203-212. doi:<https://doi.org/10.1016/j.matresbull.2006.06.010>
- Mehdizadeh, P., Amiri, O., Rashki, S., Salavati-Niasari, M., Salimian, M. & Ko- Foong L. (2019). Effective removal of organic pollution by using sonochemical prepared LaFeO_3 perovskite under visible light. Ultrasonics-Sonochemistry, 61, 104848, 1-13. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104848>
- Olivares-Lugo, L., Rosales-González, O., Sánchez-De Jesús, F., Martínez-Luévanos, A., & Bolarín Miró, A. (2023). Degradación de azul de metileno por fotólisis: efecto de variables del proceso. Tópicos de investigación en ciencias de la Tierra y Materiales, 10 (10).
- Rosales-González, O., Sánchez-De Jesús, F., Camacho González, M., Cortés-Escobedo, C., & Bolarín-Miró, A. (2020). Synthesis of magnetically removable photocatalyst based on bismuth doped YFeO_3 . Centro de Investigación e Innovación Tecnológica (CIITEC), 261. doi:<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2020.114773>
- Honsberg, C., & Bowden, S. (2020). PVEducation. Obtenido de <https://www.pveducation.org/es/fotovoltaica/dispositivos-semiconductores/banda-prohibida>
- Rubio-Lopez, R., Félix-Bernabé, J., Bolarín-Miró, A., Rosales-González, O., Sánchez-De Jesús, F., & Cortes-Escobedo, C. (2023). Mejora del orden ferromagnético de LaFeO_3 mediante dopaje con Co. Pádi Boletín científico de ciencias básicas e ingenierías del ICBI, 12-16. doi:10.29057/icbi.v11iEspecial5.11732Vijayaraghavan, T., Bradha, M., Babu, P., Parida, K.M, Rama- doss, G., Vadivel, S., Selvakumar, R., & Ashok, A. (2020). Influence of secondary oxide phases in enhancing the photocatalytic properties of alkaline earth elements doped LaFeO_3 nanocomposites. J. Phys. Chem. Solids. 140, 109377). doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpss.2020.109377>